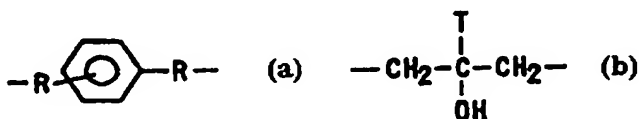
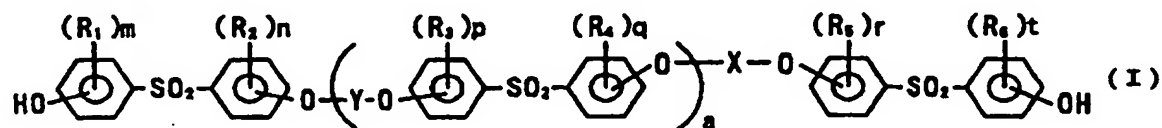




(51) 国際特許分類6 C07C 317/22, B41M 5/124, 5/155, 5/30		A1	(11) 国際公開番号 WO97/16420
			(43) 国際公開日 1997年5月9日(09.05.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03117		(72) 発明者：および	
(22) 国際出願日 1996年10月25日(25.10.96)		(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）	
(30) 優先権データ		佐藤剛弘(SATO, Takehiro)[JP/JP]	
特願平7/306589	1995年10月31日(31.10.95)	JP	藤井 博(FUJII, Hiroshi)[JP/JP]
特願平8/75304	1996年3月5日(05.03.96)	JP	佐藤真一(SATO, Shinichi)[JP/JP]
特願平8/84615	1996年3月13日(13.03.96)	JP	肥高友也(HIDAKA, Tomoya)[JP/JP]
特願平8/93318	1996年3月22日(22.03.96)	JP	青木伊豆男(AOKI, Izuo)[JP/JP]
特願平8/145040	1996年5月15日(15.05.96)	JP	〒290 千葉県市原市五井南海岸12-54
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）		日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP)	
日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP)		(74) 代理人	
〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)		弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku)	
		〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号	
		日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)	
		(81) 指定国 AU, BR, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
		添付公開書類	
		国際調査報告書	

**(54)Title: DIPHENYL SULFONE CROSSLINKING TYPE COMPOUNDS AND RECORDING MATERIALS USING THEM**

**(54)発明の名称** ジフェニルスルホン架橋型化合物及びそれを用いた記録材料

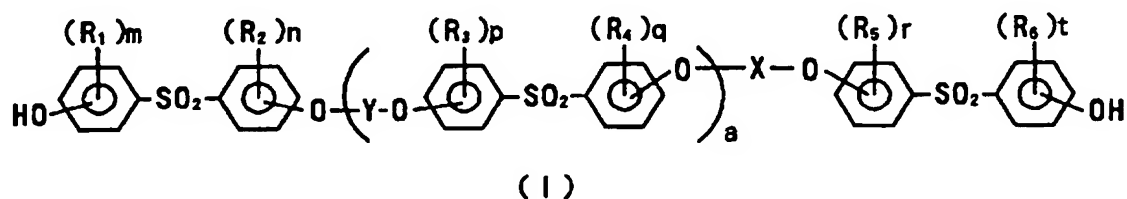


**(57) Abstract**

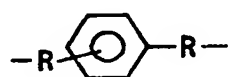
Diphenyl sulfone crosslinking type compounds of general formula (I) [wherein X and Y are each independently a linear or branched saturated or unsaturated C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrocarbon group which may contain an ether linkage, or the following group (a) or (b)] and a recording material containing at least one of them. This recording material is excellent in the storage stability of colored images.

(57) 要約

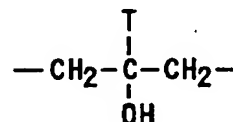
本発明は、一般式 (I)



〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



もしくは



で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物、及びその少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料であり、発色画像の保存安定性にすぐれた記録材料を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガブリリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GR	ギリシア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## ジフェニルスルホン架橋型化合物及びそれを用いた記録材料

## 技術分野

本発明は新規なジフェニルスルホン架橋型化合物およびそれを含有した画像保存安定性に優れた記録材料に関する。

## 背景技術

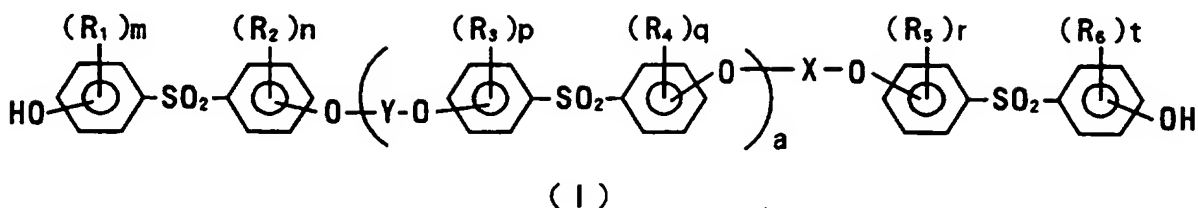
発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録出来ることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分（以下「地肌」と言う）の白度が保持され、又発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望されている。更に近年に至ってはラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、包装等に使用される有機高分子材料に含有される可塑剤や油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等種々の助剤の開発努力がなされているが、十分に満足できるものは未だ見出されていない。

本発明の化合物に類似するものとしては、ジフェニルスルホン架橋型の化合物の骨格を有する化合物が特開平 5-194368 号および特開平 5-310683 等で開示されている。また、特開平 7-149713 号、国際公開 WO 93/06074、WO 95/33714 号がある。これらの化合物についても画像の高保存性と言う点ではいまだ充分とはいえない。

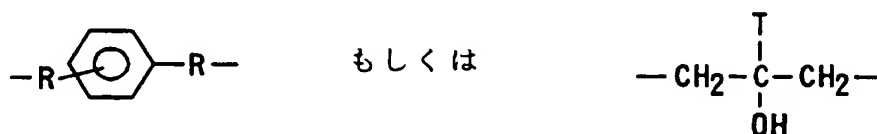
記録材料においては発色画像の保存安定性、特に近年では耐可塑剤性及び耐油性、耐光性、耐湿熱性等の改良が待たれている。本発明の目的は、上記の様な問題を解決する、発色画像の保存安定性にすぐれた記録材料を提供することにある。

## 発明の開示

本発明は、一般式 (I)



〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)を表す。

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、アルケニル基を示す。またm, n, p, q, r, tは0～4までの整数を表し、2以上の時はR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ異なってもよい。aは1～10の整数を表す。  
〕で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物である。

ここでXおよびYで表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。  
メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-テトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチニレ

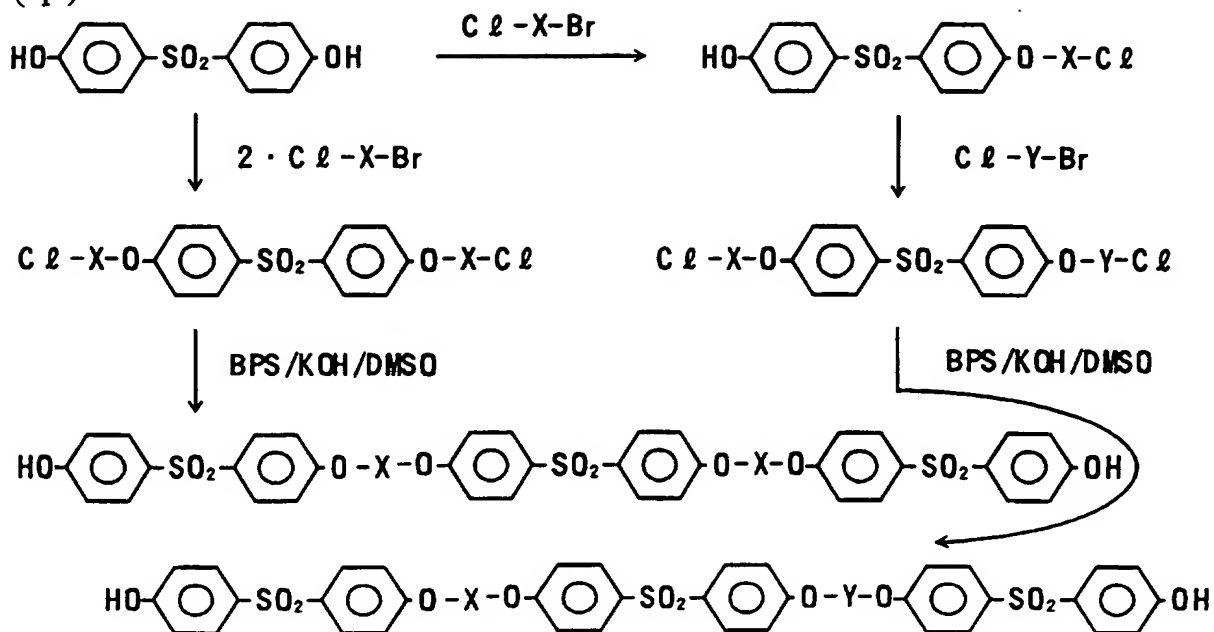
ン基、2-ブチレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1,3-ジオキサソ-5,5-ビスメチレン基、1,2-キシリル基、1,3-キシリル基、1,4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基などが挙げられる。

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> のアルキル基又はアルケニル基は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキル基または C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルケニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基などが挙げられる。

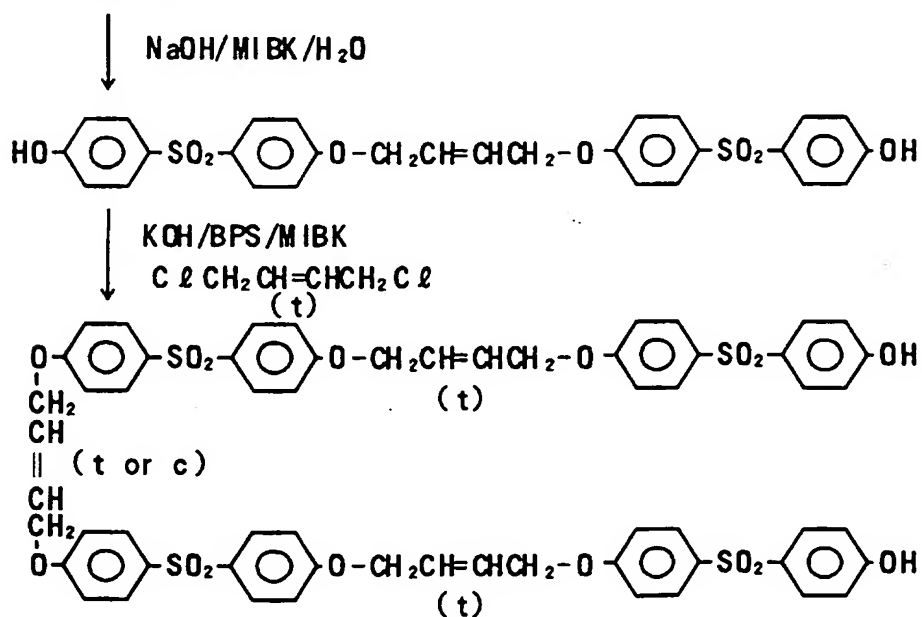
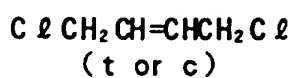
また、ハロゲン原子とは塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。

一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の製造は塩基性物質の存在下、水溶媒または水と有機溶媒の二層系で行うのが好ましく、次の反応式が示す方法で製造できる。原料としては4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体または2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体が入手しやすく好ましい。

( 1 )



( 2 )



水と有機溶媒の二層系での反応では、例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のベンゼン系有機溶媒、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン系の有機溶媒、酢酸エチル等のエステル系有機溶媒などの非水溶性有機溶媒中で、アルカリ性物質、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属類の水酸化物、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の存在下、反応温度 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ で数時間から十数時間反応が行われる。

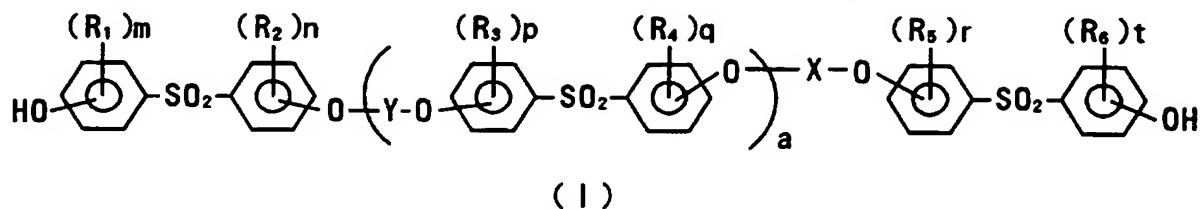
水溶媒での反応では、水溶媒中、上記アルカリ性物質存在下、反応温度 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ で数時間から十数時間反応が行われる。

反応後、溶媒で選択抽出することにより純度の高い単一化合物を得ることができる。

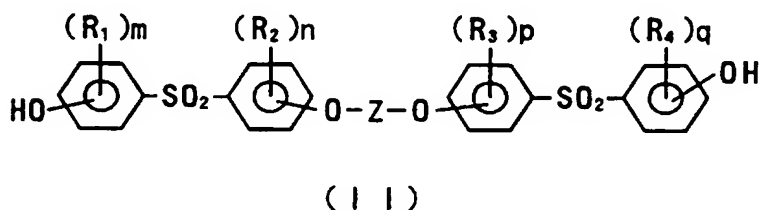
ブテニルオキシ型の化合物は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（BPS）と例えば1, 4-ジハロブテン類をアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物（例えばカセイソーダ、カセイカリ、水酸化リチウム等）またはそれらの炭酸塩（炭酸ソーダ、炭酸カリ、炭酸リチウム）等の存在下トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、MIBK、等のケトン系溶媒中もしくは、それら有機溶媒と水の二層系中にて反応させることによって得られる。

アルキレン架橋型の化合物は、例えばBPSと例えば1-ブロモ-4-クロロブタンをアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物（例えばカセイソーダ、カセイカリ、水酸化リチウム等）またはそれらの炭酸塩（炭酸ソーダ、炭酸カリ、炭酸リチウム）等の存在下トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、MIBK、等のケトン系溶媒中もしくは、それら有機溶媒と水の二層系中にて反応させることによって得られた生成物とBPSをアルカリ金属やアルカリ土類金属もしくはそれらの炭酸塩等の存在下にジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、MIBK等の溶媒中にて反応せしめることによって得られる。

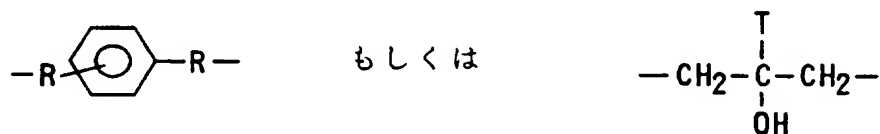
本発明は、一般式 (I)



〔式中、X、Y、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 、m、n、p、q、r、t、aは前記と同じ〕で表で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と一般式 (II)



〔式中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、m、n、p、qは前記と同じであり、Zは直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表す)を表す。〕で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とする組成物でもある。

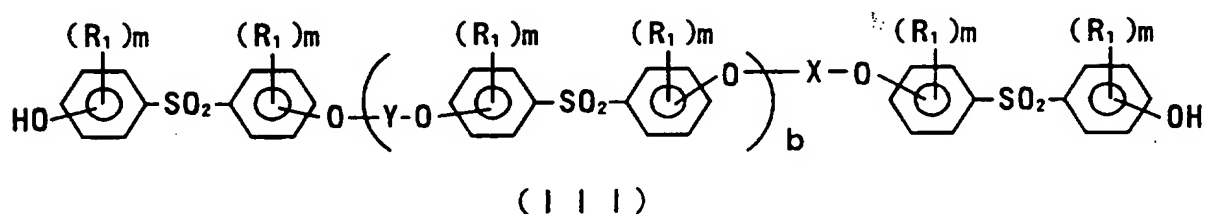
本発明の組成物は一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種および一般式 (II) で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種が必須成分であり、その含有比率は任意であるが、一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物は0.05～99重量%であることが好ましい。さらに、1～90重量%であること、詳細には5～80重量%である



ことが特に好ましい。一般式（I）の化合物が二種以上含有される場合は、その合計がこの重量％になる。

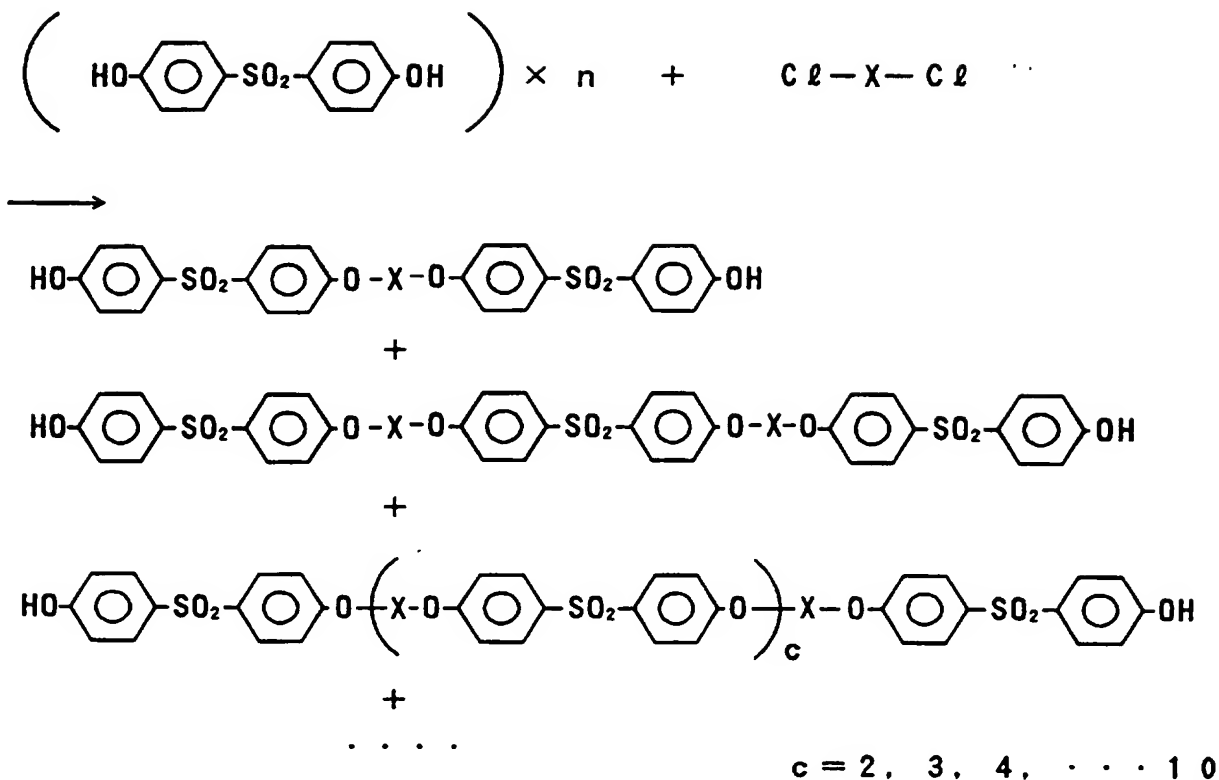
本発明の組成物への上記一般式（I）の化合物および一般式（II）の誘導体の含有方法は粉体での混合、熔融混合、一般式（I）の化合物または一般式（II）の誘導体の合成晶析出時添加混合、あるいは、（I）または（II）の製造条件を変えることにより（I）または（II）と同時に生成含有させる方法などがある。

特に好ましい組成物は一般式（III）で表される化合物のbの値のみが異なる二種以上を含有するものであり、この時、本発明の一般式（I）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物はb = 1 ~ 10であり、一般式（II）で表されるジフェニルスルホン誘導体はb = 0の場合である。



（式中、X、R<sub>1</sub>、mは前記と同じ）

この時の製法は簡便であり、原料の反応比率を変えることで一般式（I）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物と一般式（II）で表されるジフェニルスルホン誘導体の含有比率を任意に変えることができる。



本発明で使用する一般式(11)で表される化合物は、特開平7-149713号、国際公開WO93/06074、WO95/33714号に記載の化合物であり、代表的には、

1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパン

1, 1-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕メタン

1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エタン

1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕プロパン

1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブタン

1, 5-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ペンタン

1, 6-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ヘキサン

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレン

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-m-キシレン

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-o-キシレン

2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル

4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジブチルエーテル

1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エチレン

1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ブテン

が挙げられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下具体的に実施例をあげて発明の詳細について述べるが、必ずしもそれだけに限定されるものではない。また、一般式(1)の化合物の中には二重結合を含む化合物のように異性体を持つものがあるが、それらも本発明化合物に含まれる。

また、本発明の化合物は結晶を析出させる際の条件、例えば溶媒の種類、析出温度などによって結晶形が異なったり、アモルファス状になったり、あるいは溶媒と付加体を形成する場合がある。これらは、その結晶の融点、赤外分光分析あるいはX線回折分析等で明らかにすることができ、本発明に属する。

実施例 1 4, 4'-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-トランス-ブテニルオキシ〕ジフェニルスルホン (化合物(1-1))の合成

300 ml の四径フラスコ中に、トランス-1, 4-ジクロロブテン 5 g、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニルスルホン (以下BPSと略す) 20 g、水酸化ナトリウム 3.2 gを加える。そしてメチルイソブチルケトン (以下MIBKと略す) 150 mlと水100 mlを加えて3時間加熱還流させた。反応後、1%水酸化ナトリウム水溶液でMIBK層を洗浄し未反応のBPSを除いた。MIBK層を濃縮し、粗結晶を得た。粗結晶をメタノールで加熱還流、熱濾過し、不溶物を濾取した。さらにメタノールで加熱還流後、熱濾過して精製することにより、化合物(1-1) 1.5 gを得た。融点(°C) 176~180 収率5%

実施例 2 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン (化合物(1-3))の合成

300 ml の四径フラスコ中に、BPS 12.5 g、水酸化ナトリウム 4.3 g、1-ブロモ-3-クロロプロパン 15.7 gを入れた。これにMIBK 150 mlを加え12時間加熱還流させた。反応終了後、MIBK層を1%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、未反応のBPSを除いた。MIBKを減圧で留去して油状の反応生成物4, 4'-ビス(3-クロロプロピルオキシ)ジフェニルスルホンを得た(トルエン/ヘキサンより結晶化-融点70~73°C)。この生成物5 gとBPS 5 gをDMSO 30 mlに溶解させ、これに水酸化ナトリウム 1.5 gを加え100°Cで6時間反応させた。反応後、析出晶を濾過した。濾過した結晶を水、アセトニトリルで順次洗い目的とする化合物(1-3) 4 gを得た。融点(°C) 237~242 収率40%

実施例 3 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェ

ノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]ジフェニルスルホン(化合物(1-17))の合成

4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン 10.0 g (29ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)50 mlに溶解し、10℃にてターシャリーブトキシカリウム 3.9 g (29ミリモル)を加えた。次いで、ビス(2-クロロエチル)エーテル 8.4 g (58ミリモル)を室温にて加えた。90℃で6時間反応後、水200 mlにあけ、MIBK 200 mlで抽出、有機層を1%水酸化ナトリウム水溶液、及び水にて洗浄後、濃縮、得られたオイルをカラム精製し、4-ベンジルオキシ-4'-(2-クロロエトキシ)エトキシジフェニルスルホンの白色結晶 8.0 gを得た。ビス(2-クロロエチルエーテル)からの収率は61%であった。

BPS 2.0 g (8ミリモル)をDMF 40 mlに溶解し、10℃にてターシャリーブトキシカリウム 1.8 g (16ミリモル)を加えた。次いで、4-ベンジルオキシ-4'-(2-クロロエトキシ)エトキシジフェニルスルホン 8.0 g (17.6ミリモル)を室温にて加えた。100℃で8時間反応後、水100 mlを加え、6N-塩酸でpH 5とし、析出結晶を濾別した。酢酸より再結晶精製を行い、4,4'-ビス[4-(4-ベンジルオキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]ジフェニルスルホンの白色結晶 6.3 gを得た。4-ベンジルオキシ-4'-(2-クロロエトキシ)エトキシジフェニルスルホンよりの収率 73%。

この結晶 3.0 g (2.8ミリモル)に酢酸50 mlを加え、ついで47%臭化水素酸 2.0 g (11.2ミリモル)を加えて、110℃で3時間反応させた。反応後、室温まで冷却、濾別して得た、粗結晶をアセトンより再結晶して目的化合物である4,4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]ジフェニルスルホンの白色結晶 1.5 g、融点130~134℃を得た。<sup>1</sup>H-NMRにて構造確認、高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ 96.1%であり、4,4'-ビス[4-(4-ベンジルオキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]ジフェニルスルホンからの収率は60%であった。

参考例 1      2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルの合成

水 84.0 g 中に、水酸化ナトリウム 64.0 g (1.60 モル) を加え、溶解後 BPS 200.0 g (0.80 モル) を加えた。次に 100℃ にてビス(2-クロロエチル)エーテル 14.3 g (0.10 モル) を加え、100℃～110℃ で5時間反応させた。反応終了後、反応液に水 1300 ml を加え、室温まで冷却後ラジオライト濾過を行った。濾液にメタノール 1300 ml を加えた後、95%硫酸にて中和し析出結晶を濾別、水 1000 ml にて水洗、メタノール 250 ml にてメタノール洗浄、目的化合物である 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルの白色結晶 34.2 g、融点 171～172℃ を得た。<sup>1</sup>H-NMR にて構造確認、高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ 98.7% であり、ビス(2-クロロエチル)エーテルからの収率は 60% であった。

実施例 4 (化合物 (2-1))

2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルの白色結晶 18.0 g、及び 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンの白色結晶 2.0 g を乳鉢中で十分に磨砕、混合した。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルの純度は 88.8%、4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンは 9.61% であった。

実施例 5 (化合物 (2-5))

水 126.0 g 中に、水酸化ナトリウム 96.0 g (2.4 モル) を加え、溶解後 BPS 300.0 g (1.2 モル) を加えた。次に 105℃ にて、ビス(2-クロロエチル)エーテル 42.9 g (0.30 モル) を加え、110

℃～115℃で3時間反応させた。反応終了後、反応液に水 1500 ml を加え、20℃で50%硫酸を加えてpH 9.0とし、析出結晶を濾過、水 1000 ml にて洗浄、乾燥し2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルを含む白色物 138 g、融点75～81℃のアモルファス体を得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ67.7%であり、これ以外に4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンを23.1%、2, 2'-ビス〔4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]フェニルスルホニル]フェノキシ〕ジエチルエーテルを5.5%含んでいた。ビス(2-クロロエチル)エーテルからの収率は80.7%であった。

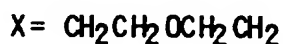
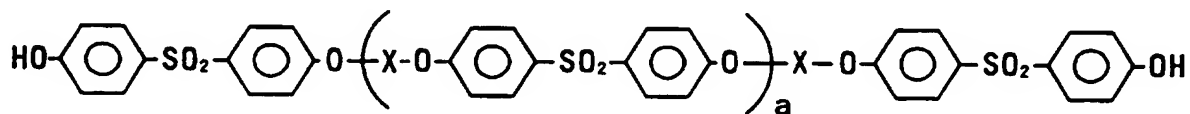
また、上記と同様に反応し、反応終了後、反応液に水 1500 ml を加え、20℃で50%硫酸を加え、pH 9.0とし、析出結晶を濾過、水 1000 ml にて洗浄した。この結晶を50%メタノール水溶液 1000 ml 中、70℃に1時間保ち、その後、室温まで冷却して結晶を濾過、50%メタノール水溶液 100 ml にて洗浄、乾燥して2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルを含む白色結晶 135 g、融点130～145℃の結晶を得た。このものを高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ69.4%であり、これ以外に4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンを23.3%、2, 2'-ビス〔4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ]フェニルスルホニル]フェノキシ〕ジエチルエーテルを5.5%含んでいた。ビス(2-クロロエチル)エーテルからの収率は79.1%であった。

#### 実施例 6

水 21.2 g 中に水酸化ナトリウム 16.0 g (0.4 モル) を加え、溶解後 BPS 50.0 g (0.2 モル) を加えた。次に105℃にて、ビス(2

ークロロエチル) エーテル 14.3 g (0.10 モル) を加え、110℃～115℃で5時間反応させた。反応終了後、反応液に水 375 ml を加え、90℃にて1時間攪拌した。室温まで冷却後、20%硫酸にて中和し析出晶を濾別、白色結晶 39.3 g を得た。ビス(2-クロロエチル) エーテルからの収率は88%であった。

高速液体クロマトグラフィーにより次のような組成であった。但し、カラムはMightysil RP-18 (関東化学製)、移動相はCH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O : 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 700 : 300 : 5、UV波長は260 nmである。



a = 0 : 保持時間	1.9 分	面積%	32.9
a = 1 : 保持時間	2.3 分	面積%	21.7
a = 2 : 保持時間	2.7 分	面積%	12.8
a = 3 : 保持時間	3.4 分	面積%	8.8
a = 4 : 保持時間	4.2 分	面積%	5.8
a = 5 : 保持時間	5.4 分	面積%	3.5
a = 6 : 保持時間	7.0 分	面積%	2.2
a = 7 : 保持時間	9.0 分	面積%	1.7
a = 8 : 保持時間	11.8 分	面積%	1.3
a = 9 : 保持時間	15.4 分	面積%	1.3

#### 実施例 7～9

実施例 6 において反応する BPS とビス(2-クロロエチル) エーテルのモル比を 1.5 : 1、2.5 : 1、3 : 1 とすると以下のような組成物を得ることができた。

1.5 : 1 の時、a = 0 20.8, a = 1 33.0, a = 2 14.2,



$a = 3$  7. 9,  $a = 4$  3. 9

2. 5 : 1 の時、 $a = 0$  4 9. 6,  $a = 1$  2 5. 9,  $a = 2$  1 1. 4,

$a = 3$  5. 3,  $a = 4$  2. 4

3. 0 : 1 の時、 $a = 0$  5 6. 9,  $a = 1$  2 4. 9,  $a = 2$  9. 6,

$a = 3$  3. 7,  $a = 4$  1. 3

#### 実施例 10 (化合物 2-6)

48%水酸化ナトリウム水溶液 10.0 g 及び N, N'-ジメチルアセトアミド 155 g の混合溶液中に、BPS 30.0 g (0.12 モル) を加えた。80℃に昇温溶解後、キシレン 15 g 中に溶解した  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン 10.5 g (0.06 モル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、同温度で2時間熱熟成反応を行った。熟成後、900 ml の水に流し込み析出した結晶物を濾別した。この粗結晶をメタノール洗浄し、濾過乾燥後、白色結晶 19.7 g を得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ主組成は次の通りであった。

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレン 59.1%

4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン 23.1%

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕-p-キシレン 11.1%

本発明の一般式 (I) で表わされる化合物として具体的に、実施例を含め以下に例示することができる。

(1-1) 4, 4'-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-トランス-ブチニルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点 (℃) 176~180

(1-2) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 215~220

(1-3) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 237~242

(1-4) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-5) 4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ]-4'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-6) 4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ]-4'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシ-2-エチルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-7) 4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ]-4'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシ-2-エチルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-8) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-5-ペンチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-9) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-6-ヘキシルオキシ〕ジフェニルスルホン

融点(°C) 133~136

(1-10) 4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-2-トランス-ブテニルオキシ]-4'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-4-ブチルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-11) 4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ]-4'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-3-プロピルオキシ]ジフェニルスルホン

(1-12) 4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]

シ〕－２－トランス－ブテニルオキシ〕－４′－〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ－２－エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

（１－１３）１，４－ビス〔４－〔４－〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ－２－トランス－ブテニルオキシ〕フェニルスルホニル〕  
フェノキシ〕－シス－２－ブテン

融点（℃）１８５～１９０

（１－１４）１，４－ビス〔４－〔４－〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ－２－トランス－ブテニルオキシ〕フェニルスルホニル〕  
フェノキシ〕－トランス－２－ブテン

融点（℃）２４０～２４３

（１－１５）４，４′－ビス〔４－〔４－（２－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ〕ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

（１－１６）４，４′－ビス〔４－〔２－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ〕ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

（１－１７）４，４′－ビス〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェノキシ－２－エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン

融点（℃）１３０～１３４

（１－１８）４，４′－ビス〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェニル－１，４－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

融点（℃）１４８～１５２

（１－１９）４，４′－ビス〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェニル－１，３－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

（１－２０）４，４′－ビス〔４－（４－ヒドロキシフェニル  
スルホニル）フェニル－１，２－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

融点（℃）２２４～２２７

（１－２１）２，２′－ビス〔４－〔４－〔４－（４－ヒドロキシ  
フェニル  
スルホニル）フェノキシ－２－エチレンオキシエトキシ〕フェニルスルホニル〕  
フェノキシ〕ジエチルエーテル

（１－２２） $\alpha$ ， $\alpha$ ′－ビス〔４－〔４－〔４－（４－ヒドロキシ  
フェニル  
スル

ホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -p-キシレン

(1-23)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -m-キシレン

(1-24)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -o-キシレン

(1-25) 2, 4'-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

(1-26) 2, 4'-ビス[4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

(1-27) 4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

(1-28) 4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

(1-29) 4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

(1-30) 4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

(1-31) 4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

(1-32) 4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスル

ホン

(1-33) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-34) 4, 4'-ビス〔3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-35) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

(1-36) 1, 3-ビス〔4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ]-2-ヒドロキシプロパン

一般式(I)と一般式(II)の化合物を含有した組成物を実施例を含め以下にその組み合わせの代表例を示した。

(2-1) 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕ジエチルエーテルと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-2)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕-p-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-3)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕-m-キシレンと4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-4)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノ

キシ〕－o－キシレンと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 2－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-5) 2, 2′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕ジエチルエーテルと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ－2－エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン及び2, 2′－ビス〔4－〔4－〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ－2－エチレンオキシエトキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕ジエチルエーテルの組み合わせ

(2-6)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕－p－キシレンと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 4－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 4－フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕－p－キシレンの組み合わせ

(2-7)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕－m－キシレンと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 3－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 3－フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕－m－キシレンの組み合わせ

(2-8)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕－o－キシレンと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 2－フェニレンビスメチレンオキシ〕ジフェニルスルホン及び $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス〔4－〔4－〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェニル－1, 2－フェニレンビスメチレンオキシ〕フェニルスルホニル〕フェノキシ〕－o－キシレンの組み合わせ

(2-9) 1, 4－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕－トランス－2－ブテンと4, 4′－ビス〔4－〔4－ヒドロキシフェニル

スルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ) ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-10) 1, 2-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ]-エタンと4, 4'-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-エチルオキシ] ジフェニルスルホンの組み合わせ

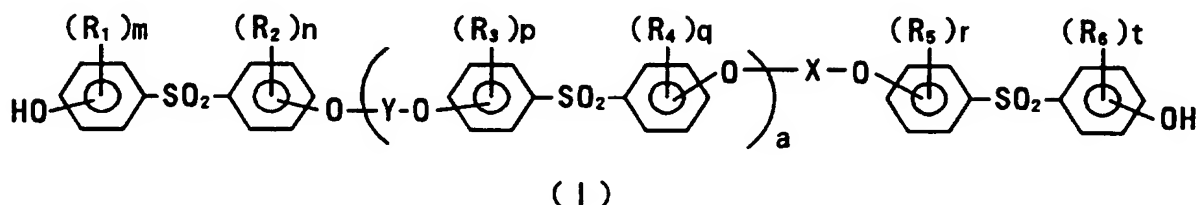
(2-11) 1, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブタンと4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-ブチルオキシ] ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-12) 1, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ヘキサンと4, 4'-ビス[6-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-ヘキシルオキシ] ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-13) 1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ]-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] ジフェニルスルホンとの組合せ

(2-14) 1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ]-2-ヒドロキシプロパンと4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] ジフェニルスルホン及び、1, 3-ビス[4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ]-2-ヒドロキシプロパンとの組合せ

本発明は、発色性染料を含有する記録材料において、一般式（I）のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料である。



（式中、X、Y、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>、m、n、p、q、r、t、aは前記と同じ）

本発明の化合物は発色性染料を使用する記録材料ならばどのような用途にでも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。

本発明の化合物において注目すべきことは、一般式（I）のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することにより耐可塑剤性に極めて優れた記録材料を得ることができることであり、顕色剤または画像保存安定剤として使用できることである。

発色性染料を含む記録材料の製造方法は一般的に行われている方法でよく、例えば、画像保存安定剤としての用途の場合には他の顕色剤と増感剤等各種助剤類と一緒に使用し、顕色剤としての用途の場合には増感剤等各種助剤類と一緒に使用して製造する。勿論、本発明の化合物を組み合わせ、一方を画像保存安定剤、他方を顕色剤として使用することも可能である。また本発明の化合物と同じ用途の化合物を併用して、発色特性に特徴を持たせた記録材料を製造することも可能である。

この様に本発明の化合物のように画像保存安定剤と顕色剤の両用途の特性を有することは、発色性染料に対する画像保存安定剤と顕色剤の相対的な使用量を相互に減じることでより安価に記録材料を製造することができ、極めて有利である。

本発明の化合物を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロールなどの水溶性

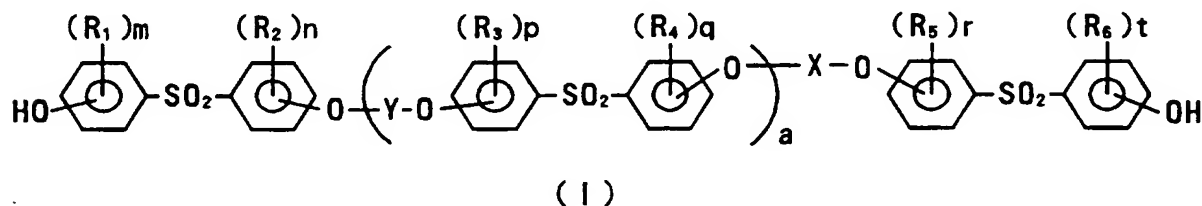


結合剤の水溶液中に分散させた懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

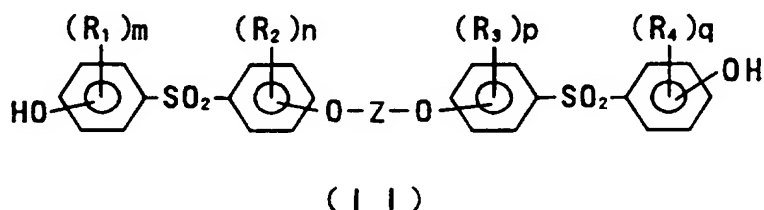
発色性染料に対する本発明の化合物の使用割合は、画像保存安定剤として使用する場合には、発色性染料 1 重量部に対して 0.1～5 重量部、好ましくは 0.2～2 重量部であり、顕色剤として使用する場合には、発色性染料の 1 重量部に対し 1～10 重量部、好ましくは 1.5～5 重量部の割合である。

ここで、本発明の一般式 (I) で表される化合物は一般式 (II) で表される化合物と併用すると非常に効果的である。

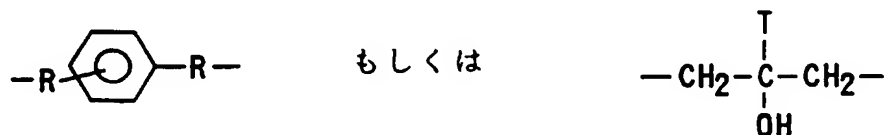
即ち、本発明は、一般式 (I)



(式中、X、Y、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>、m、n、p、q、r、t、a は前記と同じ)  
のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種および一般式 (II)



(式中 R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>、m、n、p、q は上記と同じであり、Z は直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1～12 の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



(R はメチレン基またはエチレン基を表し、T は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルキ

ル基を表す)を表す。)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とする記録材料でもある。

一般式(I I)で表される化合物を含有する記録材料は、特開平7-149713号、国際公開WO93/06074、WO95/33714号に記載されており、本発明の一般式(I)で表される化合物と同様な使用により耐可塑剤性に優れた記録材料を与えるがその効果は未だ十分ではない。この一般式(I I)で表される化合物の少なくとも一種を含有する記録材料に本発明の一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を併用すると効果的である。この場合、一般式(I)の化合物と一般式(I I)の化合物は通常の顕色剤と画像安定剤の関係の様な使用方法でも構わないが、一般式(I I)の化合物に一般式(I)の化合物を添加する程度の割合でも飛躍的に効果が増大する特色を有している。

一般式(I)の化合物と一般式(I I)の含有比率は重量比で $I : I I = 0.05 : 100 \sim 99 : 1$ であり、好ましくは $1 : 99 \sim 90 : 10$ である。特に $5 : 95 \sim 80 : 20$ である。また特により高保存性が要求される場合は $50 : 50 \sim 80 : 20$ が好ましく、高い感度も要求される場合は $5 : 95 \sim 50 : 50$ が好ましい。

一般式(I)で表される化合物および(I I)で表される化合物として複数の化合物を使用する場合は、上記重量比の数値はそれぞれの化合物の重量の合計である。

一般式(I)の化合物と一般式(I I)の化合物の混合方法は、粉体として混合しても、塗布液の調製分散時に添加しても、分散液の状態で添加してもよい。また化合物の製造方法を選択することにより、一般式(I)の化合物と一般式(I I)の化合物が同時に含有した組成物を使用してもよい。特にこの、一般式(I)のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種および一般式(I I)で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有する組成物を顕色剤として用いた場合、非常に効果的である。

本発明の化合物、組成物の中には前記したように同じ化合物でも結晶化度や結晶形が異なったもの、アモルファス状のもの、溶媒の付加物などが含まれるがこれらの化合物を使用した場合、記録材料の地肌や感度が改善される場合がある、また塗布液中のこれらの化合物の粒径を細かくすると感度が改善される場合がある。特に結晶化度の高いものはアモルファスのものに比べて地肌の白色度、地肌の耐熱性に優れている。

上記分散液中には更に他の顕色剤、他の画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ含有させることができる。

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および／または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

- 3 - (N-エチル-N-イソブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - (N-メチル-N-プロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - (N-エチル-N-イソペンチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - ジエチルアミノ - 7 - (o-クロロアニリノ) フルオラン、
- 3 - ジブチルアミノ - 7 - (o-クロロアニリノ) フルオラン、
- 3 - (N-エチル-p-トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - (N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - ジメチルアミノ - 7 - (m-トリフロロメチルアニリノ) フルオラン、
- 3 - ジペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - (N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、
- 3 - ジブチルアミノ - 7 - (o-フロロアニリノ) フルオラン、
- 3 - ジエチルアミノベンゾ [a] フルオラン、
- 3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、
- 3 - ジエチルアミノ - 5 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、
- 3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、
- 3 - ジエチルアミノ - 5 - クロロフルオラン、
- 3 - ジエチルアミノ - 6 - (N, N' - ジベンジルアミノ) フルオラン、
- 3, 6 - ジメトキシフルオラン
- 2, 4 - ジメチル - 6 - (4 - ジメチルアミノフェニル) アミノフルオラン等が挙げられる。

また、近赤外吸収染料としては、

- 3 - (4 - (4 - (4 - アニリノ) - アニリノ) アニリノ - 6 - メチル - 7 - ク

クロロフルオラン、

3, 3-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]等が挙げられる。

その他、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリドなども挙げられる。

本発明の化合物、組成物を画像保存安定剤として使用する場合あるいは更に他の顕色剤と組み合わせて使用する場合の感熱記録紙の顕色剤としてその代表的なものを例示すると、

ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス{4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸}亜鉛等のサリチル酸金属塩、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラブロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノーンモノベンジルエーテル、更にトリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、2, 4'-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリドなどを挙げるができる。

本発明の化合物、組成物を顕色剤として使用する場合あるいは更に他の画像保存安定剤と組み合わせて使用する場合の感熱記録紙の画像保存安定剤としてその代表的なものを例示すると、

4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1, 4'-ジグリシジルオキシベンゼン、4-( $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、2, 2-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げるができる。

増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズ

アミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチルフェノール)類、ジフェニルスルホンおよびその誘導体、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-m-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、m-ターフェニル、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等を挙げることができる。好ましくは、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフチルベンジルエーテルなどのエーテル類、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、などの芳香族炭化水素類を挙げることができる。さらに好ましくは、ジフェニルスルホンおよびその誘導体、特に4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類および2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類が好ましく、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスル

ホン等を例示することができる。

填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックpigmentなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1～15重量部、好ましくは1～10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

酸化防止剤としては2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-[4-{1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]フェノール等を挙げることができる。

減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウ



ム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

光安定剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)

ル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-  
 -メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキ  
 サデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキ  
 シ-4'-(2"-エチルヘキシル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2  
 -[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルヘプチル) オキシフェニル] ベン  
 ゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルオクチル) オ  
 キシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-  
 プロピルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロ  
 キシ-4'-(2"-プロピルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール  
 、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-プロピルヘキシル) オキシフェニル  
 ] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルヘキシ  
 ル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(  
 1"-エチルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒ  
 ドロキシ-4'-(1'-エチルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾー  
 ル、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルオクチル) オキシフェニ  
 ル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルヘ  
 プチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'  
 -(1"-プロピルヘキシル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2, 2'  
 -メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-  
 ベンゾトリアゾール-2-イル)] フェノール、ポリエチレングリコールとメチ  
 ル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)  
 ]-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物などのベンゾトリアゾ  
 ール系紫外線吸収剤、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル  
 アクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシ  
 アノアクリレート系紫外線吸収剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-  
 ピペリジル) セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-  
 ピペリジル) エステル、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル) マロン酸-ビ  
 ス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) エステルなどのヒン  
 ダードアミン系紫外線吸収剤、1, 8-ジヒドロキシ-2-アセチル-3-メチ

ル-6-メトキシナフタレンおよびその関連化合物などを挙げることができる。

蛍光染料としては、以下のものが例示できる。

4, 4'-ビス〔2-アニリノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4-〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕-4'-〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカ

ルボニルフェノキシ) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

本発明の化合物、組成物を感圧複写紙に使用するには既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤(酸性物質)を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。

その際使用する顕色剤または本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質、蓚酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、p-ter

t-ブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、p-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、p-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顔色剤、これらフェノール樹脂系顔色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、必ずしもこれだけに限定されるものではない。

#### 実施例 11 (感熱記録紙の作製)

##### 染料分散液 (A液)

2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン	7.0 g
ポリビニルアルコール 15%水溶液	30.0 g
填料 (炭酸カルシウム)	13.5 g
純水	49.5 g

##### 顔色剤分散液 (B液)

4,4'-ビス〔4-〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-トランス-ブテニル〕ジフェニルスルホン (化合物番号 1-1)	7.0 g
ポリビニルアルコール 15%水溶液	30.0 g
填料 (炭酸カルシウム)	13.5 g
純水	49.5 g

##### 填料分散液 (C液)

ポリビニルアルコール 15%水溶液	30.0 g
填料 (炭酸カルシウム)	20.5 g

純水

49.5 g

上記組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に摩砕して、A液、B液及びC液の各分散液を調製し、A液1重量部、B液2重量部及びC液1重量部を混合して塗布液を調製した。この塗布液をワイヤーロッド（No.12）を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（塗布量は乾燥重量で約5.5 g/m<sup>2</sup>）。

## 比較例 1

実施例 1 1 の顕色剤分散液の本発明の化合物の代わりに、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンを使用し、他は実施例 1 1 と同様にして、感熱記録紙を作製した。

## 実施例 1 2

実施例 1 1 の顕色剤分散液の本発明の化合物 1-1 の代わりに、4, 4'-ビス〔4-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ-4-ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン（化合物番号 1-2 の化合物）を使用し、他は実施例 1 1 と同様にして、感熱記録紙を作製した。

## 実施例 1 3

実施例 1 1 の顕色剤分散液の本発明の化合物の代わりに、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンを使用し

填料分散液（C液）を

4, 4'-ビス〔4-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ〕ジフェニルスルホン（化合物番号 1-1 の化合物）

7.0 g

ポリビニルアルコール 15 % 水溶液

30.0 g

填料（クレー）

13.5 g

純水

49.5 g

の組成に変えた以外は実施例 1 1 と同様にして感熱記録紙を作製した。

#### 実施例 1 4

填料分散液（C 液）の化合物番号 1 - 1 の化合物のかわりに 1, 4 - ビス - 4 - [ 4 - { 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニルスルホニル ) フェノキシ - 2 - トランス - ブテニルオキシ } フェニルスルホニル ] フェノキシ - シス - 2 - ブテン（化合物番号 1 - 1 3 の化合物）を使用した以外は実施例 1 3 と同様にして感熱記録紙を作製した。

#### 実施例 1 5

実施例 1 1 の顕色剤分散液の本発明の化合物の代わりに、1, 4 - ビス [ 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニルスルホニル ) フェノキシ ] - 2 - ブテン ( t r a n s ) を使用し

填料分散液（C 液）を

4, 4' - ビス [ 4 - [ 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニルスルホニル ) フェノキシ ] - 2 - トランス - ブテニルオキシ ] ジフェニルスルホン（化合物番号 1 - 1 の化合物）

	7. 0 g
ポリビニルアルコール 1 5 % 水溶液	3 0. 0 g
填料（クレー）	1 3. 5 g
純水	4 9. 5 g

の組成に変えた以外は実施例 1 1 と同様にして感熱記録紙を作製した。

#### 実施例 1 6

染料分散液（A 液）

2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジブチルアミノフルオラン	2 0. 0 g
ポリビニルアルコール 1 0 % 水溶液	1 0 5. 0 g

顕色剤分散液（B 液）

4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニルスルホニル ) フェノキシ - 2

ーエチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホン（化合物番号 1-17 の化合物）

	20.0 g
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	105.0 g
増感剤分散液（C 液）	
シュウ酸ビス（4-メチルベンジル）	20.0 g
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	105.0 g
填料分散液（D 液）	
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	26.2 g
填料（炭酸カルシウム）	27.8 g
純水	71.0 g

上記組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に摩砕して、A 液、B 液、C 液及び D 液の各分散液を調製し、A 液 1 重量部、B 液 2 重量部、C 液 1 重量部及び D 液 4 重量部、及びステアリン酸亜鉛分散液（中京油脂製のハイドリン Z-7-30）0.5 重量部を混合して塗布液を調製した。この塗布液をワイヤーロッド（No.12）を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（塗布量は乾燥重量で約 5.5 g/m<sup>2</sup>）。

#### 実施例 17

実施例 16 の B 液において 4,4'-ビス〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンの代わりに 4,4'-ビス〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンを 8.4 重量% 含有した 2,2'-ビス〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ〕ジエチルエーテルを用いた以外は実施例 16 と同様にして感熱記録紙を作成した。

#### 実施例 18

実施例 16 の B 液において 4,4'-ビス〔4-（4-ヒドロキシフェニルス



ルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホンの代わりに4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホンを24重量%、2, 2'-ビス〔4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} フェニルスルホニル) フェノキシ} ジエチルエーテル(化合物番号1-21の化合物)を6重量%含有した2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエチルエーテルを用いた以外は実施例16と同様にして感熱記録紙を作成した。

#### 実施例19

実施例16のB液において4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホンの代わりに実施例6で合成した組成物を用いた以外は実施例16と同様にして感熱記録紙を作成した。

#### 実施例20

実施例16のB液において4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホンの代わりに4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン(化合物番号1-18の化合物)を23重量%、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} フェニルスルホニル) フェノキシ} -p-キシレン(化合物番号1-22の化合物)を11重量%含有した $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} -p-キシレンを用いた以外は実施例16と同様にして感熱記録紙を作成した。

#### 比較例2

実施例16のB液において4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルス

ルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ) ジフェニルスルホンの代わりに 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕ジエチルエーテルを用いた以外は実施例 16 と同様にして感熱記録紙を作成した。

### 比較例 3

実施例 16 の B 液において 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ〕ジフェニルスルホンの代わりに  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕-p-キシレンを用いた以外は実施例 16 と同様にして感熱記録紙を作成した。

### 試験例 1 (感熱記録紙の耐可塑剤性試験)

実施例 11 ~ 20 および比較例 1 ~ 3 で作製した感熱記録紙について、感熱紙発色試験装置 (大倉電機製 TH-PMD 型) を使用し、印字電圧 26 v、パルス幅 1.8 ms の条件で市松模様を発色させ、その発色面に塩化ビニルラップフィルムを密着させた。その状態で 40 °C 雰囲気下 32 時間、耐可塑剤性試験を行った。試験前後の発色濃度をマクベス反射濃度計 RD-514 (使用フィルター: #106) で測定した。その結果を第 1 表に示した。

第 1 表 (耐可塑剤性試験)

実施例	発色画像 (試験前)	発色画像 (試験後)	残存率 (%)
1 1	0 . 5 9	0 . 3 8	6 2
1 2	0 . 4 2	0 . 3 0	7 1
1 3	1 . 2 3	0 . 4 3	3 5
1 4	1 . 2 0	0 . 4 8	4 0
1 5	1 . 0 1	0 . 7 3	7 2
1 6	1 . 1 7	1 . 0 8	9 2
1 7	1 . 1 6	0 . 7 6	6 6
1 8	1 . 2 0	1 . 0 2	8 5
1 9	1 . 1 2	1 . 1 1	9 9
2 0	1 . 0 9	0 . 8 0	7 3
比較例 1	1 . 1 6	0 . 0 8	7
比較例 2	1 . 1 6	0 . 1 6	2 2
比較例 3	1 . 2 2	0 . 2 4	2 0

$$\text{残存率} = \frac{\text{発色画像濃度 (試験後)}}{\text{発色画像濃度 (試験前)}} \times 100$$

第 1 表における測定値は、大きい数値ほど発色濃度が高いことを表している。  
また残存率は大きい数値ほど褪色が少ないことをしめしている。

#### 試験例 2 (感熱記録紙の耐油性試験)

実施例 1 6 ~ 2 0 及び比較例 2、3 で作製した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その発色画像をサラダ油に浸漬したまま、25℃で 8 日間放置し、耐油性試験を実施した。それぞれ試験前後の画像の光学濃度をマクベス反射濃度計 RD-514 (使用フィルター: #106) で測定した。その結果を第 2 表に示した。

第 2 表 (耐油性試験)

実施例	発色画像 (試験前)	発色画像 (試験後)	残存率 (%)
実施例 16	1. 15	1. 14	99
実施例 17	1. 18	0. 93	79
実施例 18	1. 20	1. 13	94
実施例 19	1. 12	1. 11	99
実施例 20	1. 08	0. 90	83
比較例 2	1. 17	0. 30	26
比較例 3	1. 25	0. 48	24

第 2 表における測定値は、大きい数値ほど発色濃度が高いことを表している。  
また残存率は大きい数値ほど褪色が少ないことをしめしている。

## 試験例 3 (感熱記録紙の耐水性試験)

実施例 18、19、20 及び比較例 1 で作成した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その発色画像を 25℃で 3 日間純水に浸漬した後、この試験片を 50℃で 3 分間乾燥し、画像の光学濃度を測定した。その結果を第 3 表に示した。

第 3 表 (耐水性試験)

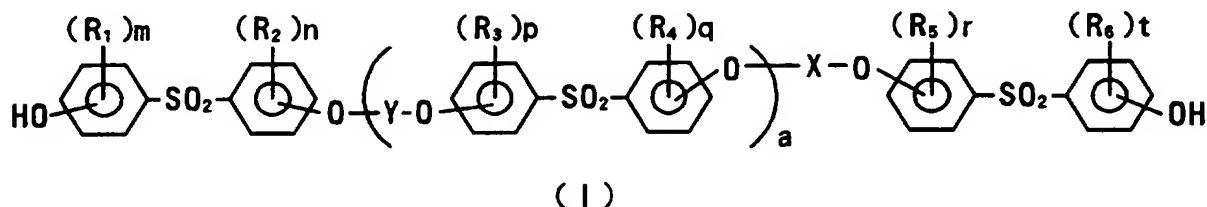
実施例	発色画像 (試験前)	発色画像 (試験後)	残存率 (%)
実施例 18	1. 20	1. 10	92
実施例 19	1. 12	1. 11	99
実施例 20	1. 08	1. 03	95
比較例 1	1. 16	0. 67	58

## 産業上の利用可能性

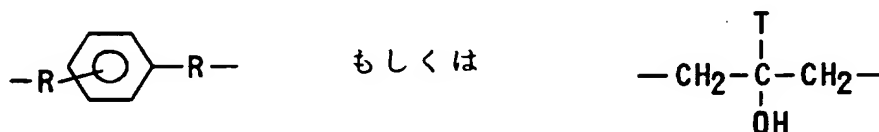
本発明のジフェニルスルホン架橋型化合物、組成物を含有する記録材料は発色画像の保存安定性、特に耐油性、耐可塑剤性に優れている。また耐水性にも優れている。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (I)



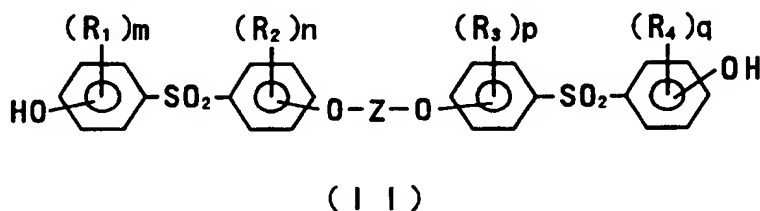
〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)を表す。

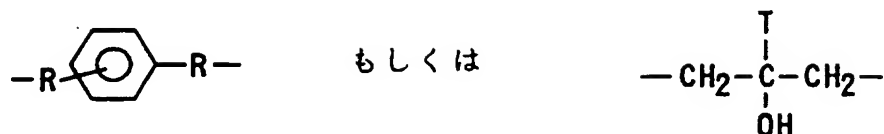
R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、アルケニル基を示す。またm, n, p, q, r, tは0～4までの整数を表し、2以上の時はR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ異なってもよい。aは1～10の整数を表す。  
〕で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物。

2. 請求項1記載の一般式(I)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と一般式(II)



〔式中R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>、m、n、p、qは上記と同じであり、Zは直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよ

い炭化水素基を表し、または、

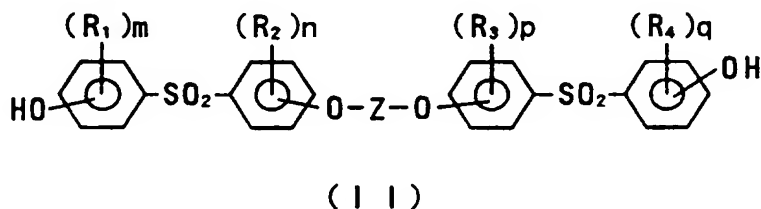


(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)を表す。)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とする組成物。

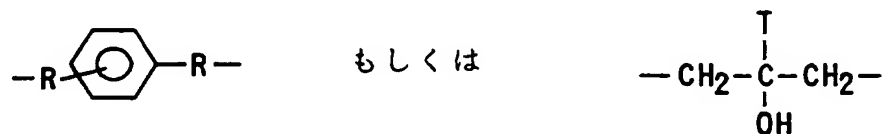
3. 請求項2において、一般式(I)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の合計の含有量が0.05～99重量%であることを特徴とする組成物。

4. 発色性染料を含有する記録材料において、請求項1記載のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

5. 発色性染料を含有する記録材料において、請求項1記載のジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種および一般式(II)



(式中R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>、m、n、p、qは上記と同じであり、Zは直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)を表す。)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種

とを含有することを特徴とする記録材料。

6. 発色性染料を含有する記録材料において、請求項 2 記載の組成物を含有することを特徴とする記録材料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03117

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07C317/22, B41M5/124, 5/155, 5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07C317/22, B41M5/124, 5/155, 5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-172299, A (Nippon Soda Co., Ltd.), June 21, 1994 (21. 06. 94) (Family: none)	2, 3, 5, 6
Y	Claim; column (0006); example 2	1, 4
A	JP, 5-194368, A (Nippon Soda Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93)	2, 3, 5, 6
Y	& WO, 93/06074, A1 & EP, 563392, A1 Claim; columns (0006), (0037)	1, 4
A	JP, 7-149713, A (Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho K.K.), June 13, 1995 (13. 06. 95) (Family: none)	1 - 6
A	JP, 5-310683, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), November 22, 1993 (22. 11. 93) & EP, 567314, A1 & US, 5420094, A	1 - 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
January 16, 1997 (16. 01. 97)

Date of mailing of the international search report  
January 28, 1997 (28. 01. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 07 C 317/22, B 41 M 5/124, 5/155, 5/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 07 C 317/22, B 41 M 5/124, 5/155, 5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-172299, A (日本曹達株式会社), 21. 6月. 1994 (21. 06. 94) (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
Y	特許請求の範囲, 第 [0006] 欄, 実施例2	1, 4
A	J P, 5-194368, A (日本曹達株式会社), 3. 8月. 1993 (03. 08. 93) & WO, 93/06074, A1 & EP, 563392, A1	2, 3, 5, 6
Y	特許請求の範囲, 第 [0006] 欄, 第 [0037] 欄	1, 4
A	J P, 7-149713, A (株式会社三光開発科学研究所), 13. 6月. 1995 (13. 06. 95) (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 5-310683, A (富士写真フイルム株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93) & EP, 567314, A1 & US, 5420094, A	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 01. 97

国際調査報告の発送日

28.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西川 和子

印

4H

7419

電話番号 03-3581-1101 内線 3444